SIMULAÇÃO DAS MOLÉCULAS 1,3-DIMETIL-1H-IMIDAZOL-3-IUM ($C_7H_{13}N_2^+$) E 1,3-BIS(6-1H-PIRROL-1-EL)HEXEL-1H-IMIDAZOL-3-IUM ($C_{23}H_{35}N_4^+$) PARA APLICAÇÃO COMO LÍQUIDO IÔNICO

Francielle Lopes (PIBIC/ UEPG), Sérgio Ricardo de Lázaro (Orientador), e-mail: lazaro.sergio6@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química (DEQUIM)

Química, Físico-Química

Palavras-chave: líquido iônico, solvente, química computacional, DFT, band gap.

Resumo

Líquidos iônicos são solventes utilizados para sistemas eletroquímicos ou catalisadores para meios reacionais que não permitam solução aquosa. O uso deste como solvente aumenta a janela de sobrepotencial de reações eletroquímicas. As características físico-químicas do líquido iônico alteram-se de acordo com sua estrutura e conformação molécula, de forma que o estudo de diferentes estruturas químicas permite adequar o uso de um solvente de acordo com o sistema a ser estudado.

Introdução

Os líquidos iônicos têm atraído o interesse de pesquisadores devido à sua alta condutividade iônica, ampla janela de potencial eletroquímico, estabilidade térmica, ausência de volatilidade e inflamabilidade, podendo ser utilizados como solventes, catalisadores e precursores de reações eletroquímicas. Dentre os líquidos iônicos, destacam-se aqueles à base de imidazol, podendo ser utilizados como solventes eletroquímicos, capacitores, células solares e baterias.[1,2] Com importância ambiental, podem substituir solventes orgânicos voláteis e tóxicos, podendo diminuir não só a quantidade de resíduos gerados em reações e extrações, como a toxicidade e dificuldade de tratamento destes.[2] Atualmente, métodos computacionais tem sido empregados para a análise das propriedades moleculares; em particular, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) permite resultados teóricos baseados na função de densidade eletrônica em um curto período de tempo e custo computacional relativamente baixo. Funções de combinações de orbitais moleculares são escolhidos de maneira a melhor representar um sistema, adequando-se à molécula em estudo.[3] O método computacional se mostra efetivo para o estudo do comportamento de líquidos iônicos de acordo com suas propriedades eletrônicas.

Materiais e Métodos

A simulação das moléculas de líquido iônico foram realizada a partir da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com uma análise preliminar entre conjuntos de base e os funcional de Becke tri-parametrizado por Lee-Yang-Parr (B3LYP) utilizando o software Gaussian09 para simulação computacional e o software GaussView5 para desenvolvimento dos modelos moleculares, análise estrutural e eletrônica. Também foi realizada a simulação de estrutura molecular com o cátion

Fe^{3+} com 3 moléculas do sideróforo hidroxamato. A comparação entre as moléculas de líquidos iônicos consistirá na análise de orbitais moleculares HOMO e LUMO, gap de energia e distribuição de densidade eletrônica.

Resultados e Discussão

Os líquidos iônicos estudados são derivados do imidazol, sendo que estes possuem dois radicais orgânicos ligados a dois átomos de nitrogênio do grupo funcional que podem ser alterados em número de carbono e adição de grupos funcionais. A inserção de diferentes radicais permite que propriedades físico-químicas do líquido iônico sejam alteradas. Para o estudo de líquido iônico e a influência de radicais em sua densidade eletrônica, energia e orbitais moleculares, utilizou-se de métodos computacionais que são descritos a partir de um funcional híbrido parametrizado B3LYP em junção com um conjunto de base. Diferentes conjuntos de base descrevem a densidade eletrônica de maneira distinta, de forma que foi necessário um estudo para identificar o conjunto de base que melhor descrevesse o sistema com menor custo computacional. Os conjuntos de base implementados foram 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d) e 6-31+G(d,p), sendo a diferença entre estes a presença de polarização dos orbitais mais externos em um orbital mais interno, aumentando a precisão do sistema descrito. Os líquidos iônicos de interesse para este trabalho ($C_7H_{13}N_2^+$ e $C_{23}H_{35}N_4^+$) foram inicialmente analisados para identificar o melhor uso conjunto entre o funcional e o conjunto de base.

Tabela 1. Aplicação de diferentes conjuntos de base nas moléculas de líquido iônico 1,3-dietil-imidazol e 1,3-di-(6-pirrol-hexil)-imidazol.

	($C_7H_{13}N_2^+$)				($C_{23}H_{35}N_4^+$)			
Conjunto de base	HOMO	LUMO	Band-Gap	Energia	HOMO	LUMO	Band-Gap	Energia
6-31G	-11,74	-4,95	6,79	-10.442,74	-6,97	-4,86	2,11	-30.368,32
6-31G(d)	-11,63	-4,80	6,83	-10.440,69	-6,91	-4,69	2,22	-30.376,47
6-31+G(d)	-11,73	-5,04	6,70	-10.446,34	-7,23	-4,95	2,28	-30.377,32
6-31+G(d,p)	-11,73	-5,05	6,68	-10.445,84	-7,25	-4,97	2,28	-30.378,69

Os resultados mostraram valores de energia menores com o uso do conjunto de base 6-31+G(d,p), indicando que a estabilização do sistema é maior e a descrição da molécula e das propriedades físico-químicas é mais exata.

Para compreender as mudanças que ocorrem nos orbitais moleculares dos líquidos iônicos de acordo com a mudança do grupo funcional inserido como radical ao grupo imidazólico, realizou-se cálculo para diferentes radicais alquílicos e alquílicos com presença de um grupo pirrólico, todos inseridos de forma simétrica na molécula. Quando a modificação ocorre apenas com o aumento da cadeia carbônica, a diferença de energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO não se altera significativamente e o band-gap possui um valor médio próximo de 6,5 eV. A presença de grupos pirrol no carbono terminal juntamente com o aumento da cadeia carbônica diminui a diferença energética entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO, e aumenta a estabilidade da molécula diminuindo a energia do sistema, como esperado devido aos resultados preliminares da análise dos líquidos iônicos modificados com radical etil e hexilpirrol. Sabendo-se que a distribuição dos orbitais moleculares altera-se de acordo com o radical orgânico inserido na modificação do

líquido iônico, analisou-se a disposição dos orbitais HOMO e LUMO e distribuição eletrônica nos líquidos iônicos de interesse.

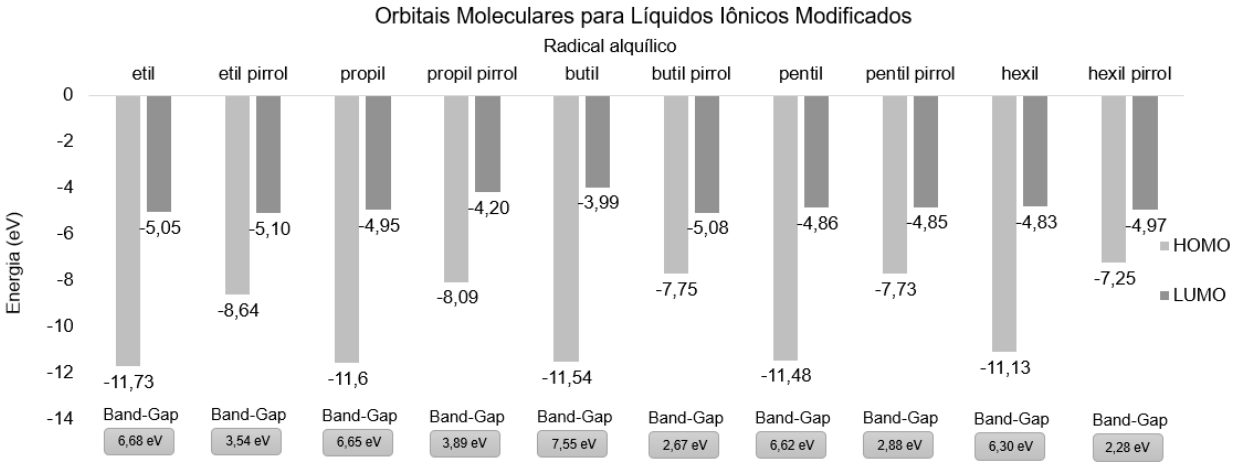
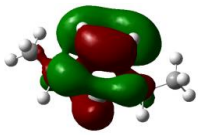
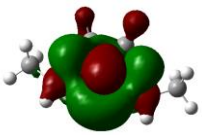
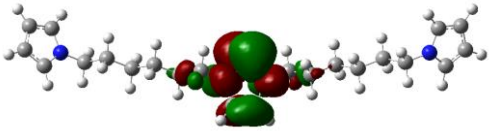
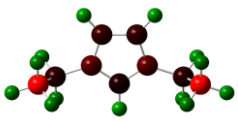
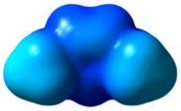
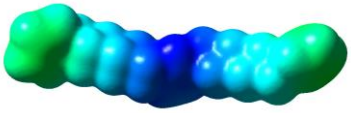


Figura 1. Alteração de valores energéticos de orbitais moleculares com a modificação do líquido iônico.

O mapa eletrostático e mapa de carga indica uma maior distribuição de carga em moléculas maiores e com presença de mais átomos de nitrogênio e ligações π, provenientes do grupo pirrol. A inserção de um radical alquílico com maior tamanho de cadeia carbônica distribui a densidade de carga de maneira a auxiliar a diminuição de energia total do sistema. O grupo pirrol no carbono terminal da cadeia carbônica aumenta a queda de energia do sistema, pois aumenta a distribuição de carga.

Tabela 2. Análise eletrônica das moléculas de líquido iônico

	1,3-dietil-imidazol	**1,3-di-(6-pirrol-hexil)-imidazol**
HOMO		
LUMO		
Mapa eletrostático		
Mapa de carga		

Nota-se que para a molécula de radical etílico, os orbitais moleculares se encontram no grupo imidazol e, para a molécula de radical hexilpirrol, os orbitais moleculares também podem ser encontrados no extremo da molécula, situado no grupo pirrol.

A capacidade como agente redutor do líquido iônico é estudada através de dados de potencial químico e dureza, calculados a partir dos valores de energia dos orbitais moleculares e comparados com os valores obtidos no cálculo do íon Fe^{3+}

ligado ao hidroxamato. Para a reação química ocorrer, o potencial químico do líquido iônico deve ser menor que o potencial químico do complexo férrico. Os valores encontrados são os seguintes:

Tabela 4. Potencial Químico e Dureza das espécies de líquido iônico e complexo de Fe^{3+}

	$(C_7H_{13}N_2^+)$	$(C_{23}H_{35}N_4^+)$	Fe^{3+}
Potencial químico	-8,39	-6,11	-3,13
Dureza	3,34	1,14	2,28

Dados de dureza se relacionam com a polarizabilidade de uma molécula, sendo considerados duros, ácidos ou bases menos polarizáveis e moles os ácidos ou bases que são mais polarizáveis. Para que uma reação ácido-base ocorra entre o líquido iônico e o íon Fe^{3+}, a dureza destes deve ser semelhante. Considerando-se que a polarizabilidade do íon é alta, ou seja, é uma molécula mole, necessita-se que o líquido iônico também possua maior polarizabilidade, portanto, o líquido iônico mais eficiente é o 1,3-di-(6-pirrol-hexil)-imidazol. Os resultados obtidos podem ser utilizados na otimização de síntese orgânica a fim de melhor selecionar um líquido iônico para aplicações eletroquímicas.

Conclusões

Os resultados teóricos obtidos por meio da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) indicam que o composto 1,3-dietil-imidazol e o 1,3-di-(6-pirrol-hexil)-imidazol possuem variação na janela de potencial porque o tamanho da cadeia lateral e grupo terminal controlam os níveis de energia e band-gap por meio da influência dos orbitais HOMO e LUMO, bem como sua energia e capacidade de participar de reações de óxido-redução. Os sistemas foram melhor descritos com o conjunto de base 6-31+G(d,p) devido a presença de grande número de átomos pesados, sendo necessária a inserção de polarização dos orbitais para uma melhor descrição do sistema. As moléculas de líquidos iônicos podem ser sintetizadas de forma a adaptar-se à sistemas reacionais de interesse. O líquido iônico que apresentou maior facilidade em reduzir o metal foi o líquido iônico de maior estabilidade, o 1,3-di-(6-pirrol-hexil)-imidazol devido suas propriedades físico-químicas analisadas.

Agradecimentos

CAPES, Fundação Araucária e UEPG.

Referências

1. Min, G. H.; Yim, T.; Lee H. Y.; Huh D. H.; Lee, E.; Mun, J.; Oh, S. M. e KimCurtis, Y. G., *Bull. Korean Chem Soc.* **2006**, Vol. 27, No.6, 847–852.
2. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, J. A. e Rogers, R. D, *Green Chemistry*, **2001**, 3, 156–164.
3. Morgon, N. H.; Custódio, R., Teoria do Funcional de Densidade, *Química Nova*, **1995**, 18, 44-55.